

明 細 書

フラーレンの分離方法及びフラーレンを有する錯体

技術分野

[0001] 本発明は、フラーレンの分離方法及びフラーレンとアミン化合物との錯体に関する。

背景技術

[0002] 近年、例えば、日本国特許第2802324号公報に示されるように、閉殻構造型のカーボンクラスターであるC60やC70と称されるフラーレンが新しい炭素材料として提案されている。これらの材料は、特殊な分子構造から特異な物性を示すことが期待されるので、その性質及び用途開発についての研究が旺盛に進められ、例えば、ダイヤモンドコーティング、電池材料、塗料、断熱材、潤滑材、医薬品、及び化粧品等の分野への応用が期待されている。

フラーレンの製造方法としては、例えば、日本国特表平6-507879号公報に示すように、炭素化合物を燃焼させてフラーレンを製造する方法が提案され、現在ではベンゼン等の芳香族炭化水素と酸素含有ガスを反応炉に導き、減圧下で不完全燃焼をさせてフラーレンを製造する方法も提案されている。

[0003] 燃焼法等によって製造したフラーレンを含む煤状物質には、C60、C70、及び炭素数70を超える高次フラーレン(C76、C78、C82、C84、C90、C96、及びC120等のいずれか1又は2以上)のいずれか2以上を有するフラーレン混合物と、煤残留物(例えば、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、ピレン、ベンゾ[b]フルオレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、トリフェニレン、及び／又はベンゾピレン等の多環状芳香族炭化水素、並びに、グラファイト構造を有する炭素、グラファイト構造を骨格とする炭化水素、及びカーボンブラック等の炭素系高分子)が含まれている。煤状物質にフラーレンが可溶な溶媒を接触させて、溶媒にフラーレンを溶解させ、溶媒に不溶な煤残留物を除去して、フラーレン混合物を得る溶媒抽出法も知られている。

更に、フラーレン混合物から特定のフラーレンを分離する方法としては、活性炭等の分離材を充填したカラムによる分離方法が知られている。また、カリックスアレーン又

は環状フェノール硫化物(硫黄原子を有するカリックスアレーン)等のホスト化合物と特定のフラレーン(ゲスト化合物)とを接触させ、包接化合物を形成させ、包接されないフラレーンと分離する方法も知られている(例えば、日本国特許第2654918号公報、及び日本国特開平11-240705号公報参照)。

発明の開示

- [0004] しかしながら、クロマトグラフィによる特定のフラレーンの分離では、多量の溶媒が必要であり、分離材と相互作用の強いフラレーンが分離材に吸着して、フラレーンが回収できないという問題があった。また、ホスト化合物による特定のフラレーンの分離では、使用する溶媒の量は比較的少ないが、ホスト化合物であるカリックスアレーンが、高度に設計された化合物で価格も高く、特定のフラレーンの分離コストも高くなるという問題があった。また、生成した包接化合物から、特定のフラレーンとホスト化合物を分離するために、溶媒系を変更しなければならず操作が煩雑となるという問題もあった。

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、フラレーン混合物から特定のフラレーンを簡便でかつ低コストで分離するフラレーンの分離方法及びフラレーンを有する錯体を提供することを目的とする。

- [0005] 前記目的に沿う第1の発明に係るフラレーンの分離方法は、C60、C70及び炭素数70を超える高次フラレーンのいずれか2以上を有するフラレーン混合物と2個以上の窒素原子を有するアミン化合物Aとを溶媒中で接触させて、前記フラレーン混合物中の特定のフラレーンと前記アミン化合物Aとの錯体を形成させ、該錯体と該錯体を形成しないフラレーンの溶解した溶液とを分離する。

第1の発明に係るフラレーンの分離方法において、C60、C70及び炭素数70を超える高次フラレーンのいずれか2以上を有するフラレーン混合物を含む煤状物質は、(1)グラファイト等の炭素質材料からなる電極を原料としてこの電極間にアーク放電によって原料を蒸発させる方法(アーク放電法)、(2)炭素質原料に高電流を流して原料を蒸発させる方法(抵抗加熱法)、(3)高エネルギー密度のパルスレーザー照射によって炭素質原料を蒸発させる方法(レーザー蒸発法)、(4)ベンゼン等の有機物を不完全燃焼させる方法(燃焼法)等によって製造することができる。

[0006] これらの方法で製造したフラレーンを含む煤状物質は、フラレーン類以外にアセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、ピレン、ベンゾ[b]フルオレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、トリフェニレン、及びベンゾピレン等の多環状芳香族炭化水素や、グラファイト構造を有する炭素、グラファイト構造を骨格とする炭化水素、及びカーボンブラック等の炭素系高分子を含んでいる。

従って、フラレーン混合物としては、煤状物質からグラファイトやカーボンブラック等を一部取り除いたフラレーン濃縮物であるのが好ましく、煤状物質からグラファイトやカーボンブラック等を全て取り除き、フラレーンのみからなるフラレーン濃縮物が更に好ましい。フラレーン濃縮物とは、煤状物質から各種の方法でフラレーンを濃縮したもので、その濃縮方法は特に限定されないが、例として煤状物質から、昇華法によって得られたフラレーン昇華物、溶媒抽出法で得られたフラレーン溶液を蒸発乾固してできたフラレーン含有残渣のほか、煤状物質をカラムクロマト分離して得られたフラレーン含有固体、及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0007] また、第1の発明の方法に用いる溶媒としては、フラレーンが可溶である溶媒、例えば芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、又は塩素化炭化水素等があり、それらは環式又は非環式いずれでもよく、また、これらの溶媒の1又は2以上を任意の割合で用いてもよい。

ここで、芳香族炭化水素としては、分子内に少なくとも1つのベンゼン核を有する炭化水素化合物であり、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、又はシメン等のアルキルベンゼン類、1-メチルナフタレン又は2-メチルナフタレン等のアルキルナフタレン類、又はテトラリン等がある。

[0008] また、脂肪族炭化水素は、環式又は非環式のいずれも使用できる。環式脂肪族炭化水素としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、又はシクロオクタン等の単環式脂肪族炭化水素、また、その誘導体であるメチルシクロペンタン、エチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、1, 2-ジメチルシクロヘ

キサン、1, 3-ジメチルシクロヘキサン、1, 4-ジメチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、n-プロピルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、イソブチルシクロヘキサン、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキサン、又は1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンがあり、多環式脂肪族炭化水素としては、デカリン等がある。非環式脂肪族炭化水素としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ドデカン、又はn-テトラデカン等がある。

更に、塩素化炭化水素としては、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、又は1-クロロナフタレン等がある。

また、溶媒として、炭素数6以上のケトン、炭素数6以上のエステル類、炭素数6以上のエーテル類、又は二硫化炭素等を使用してもよい。

[0009] ここで、工業的観点から、これらの溶媒の中でも常温液体で沸点が100〜300℃、中でも120〜250℃のものが、フラーレンの溶媒として好適である。具体的には、例えば、トルエン、キシレン、メチシレン、1-メチルナフタレン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、又は1, 2, 4-トリメチルベンゼン等のアルキルベンゼン及び／又はテトラリンのナフタレン誘導体等の芳香族炭化水素を用いることが好ましく、1種単独としても、あるいは2種以上の混合溶媒としても使用することができる。

アミン化合物としては、2個以上の窒素原子を含み、特定のフラーレンと錯体を形成できるものであればよい。また、アミン化合物は、脂溶性又は水溶性のものがある。

ここで、脂溶性のアミン化合物としては、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene。以下、DBUともいう)、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン(1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene。以下、DBNともいう)、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン(1,1,3,3-tetramethylguanidine。以下、TMGともいう)、2-メチル-2-イミダゾリン(2-methyl-2-imidazoline。以下、IDNともいう)、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-メチル-2-イミダゾリン、2-アルキルアミジン(例えば、アルキル基は、メチル基、エチル基等である。以下、同様である)、テトラキス(ジメチルアミノ)エチレン、又は1-アルキル-1, 2, 3-トリアゾリン等が

ある。

- [0010] また、水溶性のアミン化合物としては、例えば、2-アミノピリジン又はグアニジン等がある。なお、アミン化合物は、より電子受容性の高い炭素数70を超える高次フラレーンと優先的に錯体を形成し易い。

アミン化合物の添加は以下のように行うことができる。添加温度において、液体の脂溶性のアミン化合物は、そのまま加えても、溶媒に希釈して加えても良い。固体の脂溶性のアミン化合物は、それを溶解し、かつフラレーンを溶かしている溶媒と混和可能な溶媒に溶かすことが望ましい。水溶性のアミン化合物は、一般にフラレーンを溶解する芳香族炭化水素等の溶媒と混和しにくい。そのため、水溶性アミン化合物は水等の極性溶媒に溶解させ、フラレーンを溶解させている溶媒との2層系で接触させると良い。

- [0011] いずれの添加方法においても、適当な速度で攪拌していることが好ましい。滴下に適した温度は-50℃から100℃であり、中でも-20℃から50℃の範囲にあると、錯体の生成速度も速く、好適である。滴下する量は分離しようとするフラレーンの含有量によって異なるが、一般に分離しようとするフラレーンの2-50モル等量であることが望ましい。滴下終了後は、十分に錯体が生成するまで熟成することが肝要である。

次に、生成した錯体をフラレーン溶液から分離するが、この錯体は一般的にフラレーンを溶解する溶媒に不溶なことが多い。そのため、分離には濾過又はデカンテーション等の方法を用いると好適である。また、生成する錯体が溶媒に可溶である場合には、晶析等によって、錯体を形成しないフラレーンと錯体とを分離することができる。

- [0012] そして、錯体を形成しないフラレーンが溶解した溶液中からフラレーンを回収することができる。溶液中に過剰量のアミン化合物を含む場合には、有機酸を加え塩として沈殿させたり、又は、酸の水溶液あるいは水と混合し水層に除いて、溶液中からアミン化合物を除去する方法を適用することができる。アミン化合物を除去した溶液には、錯体を形成しないフラレーンのみが溶解し、これを液体のまま次の反応に用いても良いし、溶媒除去、晶析、又は昇華等の方法、あるいはそれらの方法の組み合わせにより、フラレーンを固体として取り出しても良い。

以上のように、第1の発明に係る方法によって、フラレーン混合物から特定のフラレー

ンと錯体を形成しないフラーレンとを分離することができる。

- [0013] 第2の発明に係るフラーレンの分離方法は、第1の発明に係る方法において、前記錯体は前記溶媒に不溶である。この場合、この錯体は溶媒中で沈殿物となるので、濾過又はデカンテーション等の方法を用いて、錯体を形成しないフラーレンの溶解している溶液と錯体とを分離できる。

更に、第3の発明に係るフラーレンの分離方法は、第1又は第2の発明に係る方法において、前記錯体を前記特定のフラーレンと前記アミン化合物Aに解離させてこの特定のフラーレンを得る。この方法において、錯体を特定のフラーレンとアミン化合物に解離させるには、特定のフラーレンよりもアミン化合物と相互作用の強い物質を加えるとよく、中でも有機酸、無機酸等の酸類を加えると良い。また、アミン化合物中のアミンと相互作用の強い固定相を有するクロマトグラフィによって、解離することもできる。

- [0014] 第4の発明に係るフラーレンの分離方法は、第3の発明に係る方法において、前記錯体の解離は、該錯体に酸を接触させて行う。例えば、まず、錯体をフラーレンを溶解可能な溶媒に懸濁させる。次に、この懸濁液をよく攪拌しながら酸類、例えば、酢酸、トリフルオロ酢酸、又はメタンスルホン酸等の有機酸、又は、硫酸、塩酸、又はリン酸等の無機酸を加え、アミン化合物を酸の塩にすることによりフラーレンを解離させ溶液状態にする。塩を水洗、もしくは濾過等により分離すれば、特定のフラーレンの溶液と、アミン化合物及び酸の塩とが得られる。この溶液はそのまま反応等に用いても良いし、溶媒除去、晶析、又は昇華等の方法、あるいはそれらの方法の組み合わせにより、フラーレンを固体として取り出すことも可能である。

以上に説明した第1〜第4の発明の方法により、特定のフラーレンを高純度を得ることが可能である。更に、フラーレンの純度を高める方法として、前記したの工程の全部又は一部を複数回行うと有効である。また、従来からフラーレンの分離方法として行われているクロマトグラフィ、晶析、昇華、及び包接等の手法のいずれか1つ又は2つ以上を、本発明の方法と組み合わせて行うことも、フラーレンの純度を高める手法として有効である。

- [0015] そして、前記目的に沿う第5の発明に係るフラーレンの分離方法は、C60、C70及び

炭素数70を超える高次フラレーンを有するフラレーン混合物に2個以上の窒素原子を有するアミン化合物Bを溶媒中で接触させて、前記高次フラレーンと前記アミン化合物Bとで形成される第1の錯体を生成させる第1工程と、

前記第1の錯体と前記C60及び前記C70の溶解した第1の溶液とを分離する第2工程と、

前記第1の溶液に2個以上の窒素原子を有するアミン化合物Cを接触させて、前記C70と該アミン化合物Cとで形成される第2の錯体を得る第3工程と、

前記第2の錯体と前記C60の溶解した第2の溶液とを分離する第4工程とを有する。

この第5の発明に係るフラレーンの分離方法において、第1〜第4の発明に係る方法で使用したものと同様のフラレーン混合物、アミン化合物及び溶媒が使用でき、溶媒の添加方法も第1の発明に係る方法と同様に行うことができる。なお、生成した第1及び第2の錯体は、一般的にフラレーンを溶解する溶媒に不溶ことが多い。そのため、分離には濾過又はデカンテーション等の方法を用いると好適である。また、生成する錯体が溶媒に可溶である場合には、晶析等によって、錯体を形成しないフラレーンと錯体とを分離することができる。

- [0016] また、第2の溶液中からC60を回収することができるが、第2の溶液中に過剰量のアミン化合物を含む場合には、アミン化合物を除去することが好ましい。アミン化合物を除去する方法としては、例えば、溶液に有機酸を加え、アミン化合物と有機酸との塩を生成させて沈殿させる方法、また、溶液を酸の水溶液あるいは水と混合して、アミン化合物を水層に除く方法が挙げられる。アミン化合物を除去した溶液には、C60のみが溶解し、これを液体のまま次の反応に用いても良いし、溶媒除去、晶析、又は昇華等の方法、あるいはそれらの方法の組み合わせによりC60を固体として取り出しても良い。

この第5の発明に係る方法によって、C60、C70、及び炭素数70を超える高次フラレーンをそれぞれ容易に、低コストで分離することができる。

- [0017] 第6の発明に係るフラレーンの分離方法は、第5の発明に係る方法において、前記第1及び第2の錯体は前記溶媒に不溶である。この場合、第1及び第2の錯体は溶媒中で沈殿物となるので、濾過又はデカンテーション等の方法を用いて、錯体を形成し

ないフラーレンの溶解している溶液と分離できる。

第7の発明に係るフラーレンの分離方法は、第5又は第6の発明に係る方法において、前記第1の錯体を前記高次フラーレンと前記アミン化合物Bに解離させて該高次フラーレンを得る。この方法において、第1の錯体を高次フラーレンとアミン化合物に解離させるには、高次フラーレンよりもアミン化合物と相互作用の強い物質を加えるとよく、中でも有機酸又は無機酸等の酸類を加えると良い。また、アミン化合物中のアミンと相互作用の強い固定相を有するクロマトグラフィによって、解離することもできる。

第8の発明に係るフラーレンの分離方法は、第7の発明に係る方法において、前記第1の錯体の解離は、該第1の錯体に酸を接触させて行う。即ち、第1の錯体をフラーレンを溶解可能な溶媒に懸濁させる。次によく攪拌しながら酸類、例えば、酢酸、トリフルオロ酢酸、又はメタンスルホン酸等の有機酸、又は、硫酸、塩酸、又はリン酸等の無機酸を加え、アミン化合物と酸との塩を生成させることによりフラーレンを解離させ溶液状態にする。塩を水洗、もしくは濾過等により分離すれば、アミン化合物と相互作用の強い特定のフラーレン（高次フラーレン）の溶液が得られる。この溶液はそのまま反応等に用いても良いし、溶媒除去、晶析、又は昇華等の方法、あるいはそれらの方法の組み合わせにより、フラーレンを固体として取り出すことも可能である。

[0018] 第9の発明に係るフラーレンの分離方法は、第5ー第8の発明のいずれか1に係る方法において、前記第2の錯体を前記C70と前記アミン化合物Cに解離させて該C70を得る。ここで、第2の錯体をC70とアミン化合物に解離させるには、C70よりもアミン化合物と相互作用の強い物質を加えるとよく、中でも有機酸又は無機酸等の酸類を加えると良い。また、アミン化合物中のアミンと相互作用の強い固定相を有するクロマトグラフィによって、解離することもできる。

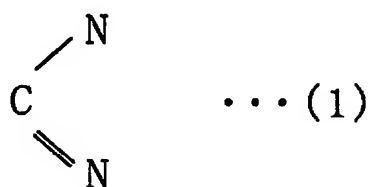
第10の発明に係るフラーレンの分離方法は、第9の発明に係る方法において、前記第2の錯体の解離は該第2の錯体に酸を接触させて行う。即ち、第2の錯体をフラーレンを溶解可能な溶媒に懸濁させる。次によく攪拌しながら酸類、例えば、酢酸、トリフルオロ酢酸、又はメタンスルホン酸等の有機酸、又は、硫酸、塩酸、又はリン酸等の無機酸を加え、アミン化合物と酸との塩を生成させることによりフラーレンを解離させ溶液状態にする。塩を水洗、もしくは濾過等により分離すれば、アミン化合物と相

相互作用の強い特定のフラーレン(C70)の溶液が得られる。この溶液はそのまま反応等に用いても良いし、溶媒除去、晶析、又は昇華等の方法、あるいはそれらの方法の組み合わせにより、フラーレンを固体として取り出すことも可能である。

[0019] 第11の発明に係るフラーレンの分離方法は、第1ー第4の発明のいずれか1に係る方法におけるアミン化合物Aが、第12の発明に係るフラーレンの分離方法は、第5ー第10の発明のいずれか1に係る方法におけるアミン化合物B及びCが、1つの原子を介して、前記2つの窒素原子が結合した部分構造を有している。前記アミン化合物(即ち、アミン化合物A、B及びC)は、同一又は異種の化学組成の化合物を使用することが可能であり、例えば、炭素又は窒素等の原子を介して、2つの窒素原子が結合しており、例えば、テトラキス(ジメチルアミノ)エチレン又は1-アルキル-1, 2, 3-トリアゾリン等がある。これによって、アミン化合物がフラーレンと優先的に錯体を形成できる。

第13の発明に係るフラーレンの分離方法は、第11又は第12の発明に係る方法において、前記2つの窒素原子が結合した部分構造を有しているアミン化合物は、(1)式で表されるアミジン構造を有する。これによって、アミジン構造がフラーレンと優先的に錯体を形成できる。

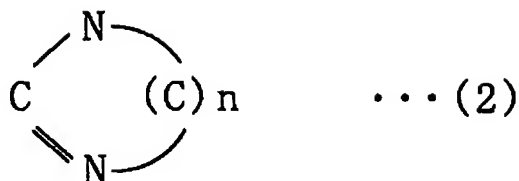
[0020] [化1]



[0021] ここで、前記アミジン構造を有するアミン化合物としては、例えば、TMG、IDN、DBU、DBN、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-メチル-2-イミダゾリン、2-アルキルアミジン、2-アミノピリジン、又はグアニジン等がある。

第14の発明に係るフラーレンの分離方法は、第13の発明に係る方法において、前記アミジン構造を有するアミン化合物は、(2)式で表される環状アミジン構造を有する

[0022] [化2]



(nは2以上の整数である)

[0023] 第14の発明に係る方法において、この環状アミジン構造を有するアミン化合物としては、IDN、DBU、DBN、1, 2-ジメチルー1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-メチルー2-イミダゾリン、又は2-アミノピリジン等がある。例えば、C60とDBUとの錯体、C70とDBUとの錯体、高次フラーレンとDBUとの錯体を形成させた場合、(3)式に示すようにフラーレンに対し、DBUは1又は2配位の混在する錯体となる(なお、(3)式中、C60、C70、及び高次フラーレンを総称して、Fullereneと記載している)。



(n=1~2)

また、第15の発明に係るフラーレンの分離方法は、第14の発明に係る方法において、前記環状アミジン構造を有するアミン化合物は、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー-7-エン及び1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エンのいずれか1である。

[0024] 前記目的に沿う第16の発明に係る錯体は、フラーレンとアミジン構造を有するアミン化合物とを含む。ここで、アミジン構造を有するアミン化合物としては、直鎖状のTMG、2-アルキルアミジン、又はグアニジン等があり、単環状のIDN、1, 2-ジメチルー1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-メチルー2-イミダゾリン、又は2-アミノピリジン等があり、多環状のDBU又はDBN等がある。

そして、第17の発明に係る錯体は、第16の発明に係る錯体において、前記フラーレンが、炭素数70以上のものからなる。ここで、炭素数70以上のフラーレンとしては、C

70、C76、C78、C82、C84、C86、C88、C90、C92、C94、C96等があり、また、それらの誘導体も含まれる。

そして、第18の発明に係る錯体は、第16又は第17の発明に係る錯体において、前記アミン化合物は、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン及び1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エンのいずれか1である。

第16〜第18の発明に係る錯体は、フラーレンとアミジン構造を有するアミン化合物を含むので、特定のフラーレンを単離する際の間体とすることができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の一実施例に係るフラーレンの分離方法を適用したフラーレンの製造装置の説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0026] 図1に示すように、本発明の一実施例に係るフラーレンの分離方法を適用するフラーレンの製造装置10は、C60、C70及び炭素数70を超える高次フラーレンを有するフラーレン混合物から、C60、C70、及び高次フラーレンをそれぞれ分離する装置である。以下、このフラーレンの製造装置10を使用したフラーレンの分離方法について詳細に説明する。

(第1工程)

フラーレンの製造装置10は、フラーレン混合物を貯留するフラーレン槽11を有している。フラーレン混合物として、燃焼法等によって得られた煤状物質を溶媒、例えば、1, 2, 4-トリメチルベンゼン(1,2,4-trimethylbenzene。以下、TMBという)に添加し、溶液から煤状物質中の煤残留物を除去し、更に溶媒を除去して抽出されたC60、C70及び炭素数が70を超える高次フラーレンを有する固体を使用した。

[0027] また、使用する煤状物質は、燃焼法だけでなく、アーク放電法、抵抗加熱法、及びレーザー蒸発法のいずれで製造してもよいが、煤状物質中のフラーレン含有量の多さ(例えば、燃焼法で製造した煤状物質中には、10〜30重量%のフラーレンを含む)から燃焼法が好適に用いられる。なお、フラーレン混合物としては、前述のように、煤状物質からグラファイトやカーボンブラック等を一部又は全部取り除いたフラーレン濃縮物も使用できる。

フラーレンの製造装置10は、フラーレンを溶解させる溶媒、例えば、TMBを貯留する溶媒槽12を有している。フラーレンの製造装置10で使用される溶媒としては、TMBの他に、フラーレンが可溶である溶媒、例えば芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、又は塩素化炭化水素等があり、それらは環式又は非環式いずれでもよく、また、これらの溶媒を単独又は2種類以上を任意の割合で用いてもよい。前述のように、これらの溶媒として、工業的観点から、常温液体で沸点が100～300℃、中でも120～250℃のものがよい。

[0028] また、フラーレンの製造装置10は、特定のフラーレン(特に、高次フラーレン)と錯体を形成し易いアミン化合物の一例である1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene。液体。以下、DBUともいう)を貯留するアミン化合物槽13を有している。

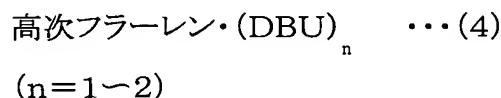
アミン化合物としては、DBUの他に、2個以上の窒素原子を含み、特定のフラーレンと錯体を形成できるものであればよく、例えば、1つの原子を介して2つの窒素原子が結合した部分構造を有する前記した(1)式で表されるアミジン構造や(2)式で表される環状アミジン構造を有するものがあり。この例として、例えば、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン(1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene)、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン(1,1,3,3-tetramethylguanidine)、2-メチル-2-イミダゾリン(2-methyl-2-imidazoline)、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-メチル-2-イミダゾリン、2-アルキルアミジン、グアニジン、テトラキス(ジメチルアミノ)エチレン、又は1-アルキル-1, 2, 3-トリアゾリン等も使用できる。

[0029] フラーレンの製造装置10は、フラーレン混合物とDBUをTMB中で混合して、フラーレン混合物中の高次フラーレンとDBUとの第1の錯体を形成させる第1の混合槽14を有している。第1の混合槽14には、第1の混合槽14内の温度を-50～100℃に調節可能な図示しない温度調節装置と、フラーレン混合物とDBUとを効率よく混合させる攪拌翼とが設けられている。この混合の際、第1の混合槽14内の圧力は特に制限はなく、常圧で実施すればよい。

第1の混合槽14の攪拌翼を適当な速度で攪拌しながら、アミン化合物槽13からDBUを徐々に滴下して供給する。滴下に適した温度は、例えば、-50℃から100℃であ

り、中でも−20℃から50℃の範囲にあると、錯体の生成速度も速く好適である。滴下する量は分離しようとするフラーレンの含有量によって異なるが、一般に分離しようとするフラーレンの2〜50モル等量であることが望ましい。滴下終了後は、十分に錯体が生成するまで攪拌することが好ましい。

[0030] 第1の混合槽14中では、主としてフラーレン混合物中の高次フラーレンとDBUが(4)式に示す第1の錯体を形成する。



生成した第1の錯体はTMB中で沈殿物となるので、第1の錯体の分離には濾過又はデカンテーション等の方法を用いることができる。また、TMB中には、C60、C70、及び、錯体を形成していないDBUが溶解している。なお、C60及びC70も量は少ないがDBUとの錯体を形成して沈殿を生じる。

(第2工程)

フラーレンの製造装置10は、第1の錯体と、C60及びC70の溶解した溶液(第1の溶液)を分離する分離装置、例えば、第1の連続加圧式濾過機15を有している。分離装置としては、加圧式濾過機の他に、減圧式濾過機や遠心分離機を用いてもよい(以下に示す分離装置も同様である)。フラーレンの製造装置10は、第1の連続加圧式濾過機15によって分離された第1の錯体を高次フラーレンとアミン化合物に解離させる第1の解離槽16を有している。第1の解離槽16には、第1の錯体とトリフルオロ酢酸とを効率よく混合できる攪拌翼と、図示しない温度調節装置が設けられている。

[0031] また、フラーレンの製造装置10は、酸類、例えば、有機酸であるトリフルオロ酢酸を貯留する酸槽17を有している。第1の解離槽16に、第1の連続加圧式濾過機15で分離された第1の錯体と、溶媒槽12のTMBを供給して、TMBに第1の錯体を懸濁させた後、酸槽17からトリフルオロ酢酸を供給した。第1の解離槽16では、第1の錯体とトリフルオロ酢酸が混合される。トリフルオロ酢酸は、高次フラーレンよりもDBUと相互作用が強いので、第1の錯体はTMBに溶解している高次フラーレンと、DBU及びトリフルオロ酢酸の塩とに解離し、この生成した塩は沈殿する。

更に、フラーレンの製造装置10は、高次フラーレンの溶液と、DBU及びトリフルオロ

酢酸との塩を分離する分離装置、例えば、第2の連続加圧式濾過機18を有している。また、フラーレンの製造装置10は、第1の円錐型リボン攪拌乾燥機19を有している。第1の円錐型リボン攪拌乾燥機19に第2の連続加圧式濾過機18で分離した高次フラーレンの溶液を供給し、TMBの沸点以上、例えば130℃、圧力を0.3kPaとして、TMBが完全に除去されるまで、例えば、25時間乾燥し、高次フラーレンの固体を得た。また、除去したTMBは溶媒槽12に供給して再利用した。なお、高次フラーレンの溶液からTMBを除去するために、第1の円錐型リボン攪拌乾燥機19を用いたが、棚段式減圧乾燥機又はコニカルドライヤー等も使用できる(以下の円錐型リボン攪拌乾燥機についても同様である)。

- [0032] ここで、第2の連続加圧式濾過機18で分離した高次フラーレンの溶液中に高次フラーレンと錯体を形成しない過剰量のアミン化合物を含む場合には、第1の円錐型リボン攪拌乾燥機19でTMBを除去する前に、アミン化合物を除去することが好ましい。アミン化合物を除去する方法としては、溶液に有機酸を加え、アミン化合物を酸との塩として沈殿させる方法、また、溶液を酸の水溶液あるいは水と混合して、アミン化合物を水層に除く方法が挙げられる(以下、C60及びC70の分離についても同様である)。
- また、アミン化合物を除去した溶液は、このまま次の反応に用いても良いし、溶媒除去の他に、晶析又は昇華等の方法、あるいはそれらの方法の組み合わせにより高次フラーレンを固体として取り出しても良い(以下、C60及びC70についても同様である)。

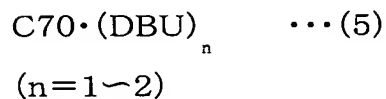
[0033] (第3工程)

フラーレンの製造装置10は、第1の連続加圧式濾過機15によって分離され、C60及びC70が溶解したTMB中のC70とDBUとを反応させ、第2の錯体を形成させる第2の混合槽20を有している。また、第2の混合槽20には、第2の混合槽20内の温度を-50〜100℃に調節可能な図示しない温度調節装置と、C60及びC70とDBUとを効率よく混合させる攪拌翼とが設けられている。この混合の際、第2の混合槽20内の圧力は特に制限はなく、常圧で実施すればよい。

第2の混合槽20の攪拌翼を適当な速度で攪拌しながら、アミン化合物槽13からDB

Uを徐々に滴下して供給する。なお、第2の混合槽20の温度、及びアミン化合物の滴下速度は、第1の混合槽14での第1の錯体の形成時と同様に行うとよい。

第2の混合槽20中では、主としてC70とDBUが(5)式に示す第2の錯体を形成する。



生成した第2の錯体はTMB中で沈殿物となるので、第2の錯体の分離には濾過又はデカンテーション等の方法を用いることができる。また、TMB中には、C60、及び、錯体を形成していないDBUが溶解している。なお、C60も量は少ないがDBUとの錯体を形成して沈殿を生じる。

[0034] (第4工程)

フラーレンの製造装置10は、第2の錯体と、C60の溶解した溶液(第2の溶液)を分離する分離装置、例えば、第3の連続加圧式濾過機21を有している。フラーレンの製造装置10は、第3の連続加圧式濾過機21によって分離された第2の錯体をC70とアミン化合物に解離させる第2の解離槽22を有している。第2の解離槽22には、第2の錯体と酸槽17から供給されるトリフルオロ酢酸とを効率よく混合できる攪拌翼と、図示しない温度調節装置が設けられている。

第2の解離槽22では、第3の連続加圧式濾過機21で分離された第2の錯体と、溶媒槽12からTMBが供給され、TMBに第2の錯体を懸濁させた後、酸槽17からトリフルオロ酢酸を供給した。第2の解離槽22では、第2の錯体とトリフルオロ酢酸が混合される。トリフルオロ酢酸は、C70よりもDBUと相互作用が強いので、第2の錯体は、TMBに溶解しているC70と、DBU及びトリフルオロ酢酸との塩とに解離し、この生成した塩は沈殿する。

フラーレンの製造装置10は、C70の溶液と、DBU及びトリフルオロ酢酸との塩を分離する分離装置、例えば、第4の連続加圧式濾過機23を有している。また、フラーレンの製造装置10は、第2の円錐型リボン攪拌乾燥機24を有している。第2の円錐型リボン攪拌乾燥機24に第4の連続加圧式濾過機23で分離したC70の溶液を供給し、TMBの沸点以上、例えば130℃、圧力を0.3kPaとして、TMBが完全に除去され

るまで、例えば、25時間乾燥し、C70の固体を得た。また、除去したTMBは溶媒槽12に供給して再利用した。

- [0035] フラーレンの製造装置10は、第3の円錐型リボン攪拌乾燥機25を有している。第3の円錐型リボン攪拌乾燥機25では、第3の連続加圧式濾過機21で分離したC60の溶液をTMBの沸点以上、例えば130℃、圧力を0.3kPaとして、TMBが完全に除去されるまで、例えば、25時間乾燥し、C60の固体を得た。また、除去したTMBは溶媒槽12に供給して再利用した。

以上の操作により、特定のフラーレンを高純度に得ることが可能であるが、更に純度を高める方法として、前記した工程の全部又は一部を複数回行うと有効である。また、従来からフラーレンの分離方法として行われているクロマトグラフィ、晶析、昇華、及び包接(錯体形成)等の手法のいずれか1つ又は2つ以上と組み合わせて行うことも、フラーレンの純度を高める手法として有効である。

- [0036] (実験例1:DBUを用いたフラーレン混合物からのC60、C70及び高次フラーレンの分離)

フラーレン混合物(C60:64重量%、C70:23重量%、高次フラーレン:13重量%の組成を持つ。以下、同様である)0.56gを、TMB19.4gに溶解し、この溶液を0℃に冷却した。ここで、フラーレン混合物0.56g中には、C60が0.36g、C70が0.13g、高次フラーレンが0.07g含まれている。更に、DBU0.20gを1分間かけて徐々に添加した。この溶液を1.5時間攪拌した後、沈降性の沈殿物、つまり、第1の錯体が生成した。

この溶液を濾過し、第1の錯体と第1の溶液とを得た。第1の錯体をTMB100gに懸濁させ、トリフルオロ酢酸0.50gを加え、40℃に加熱した。これを2時間攪拌し、高次フラーレンと、DBU及びトリフルオロ酢酸の塩の沈殿物とを得て、この沈殿物を濾別した。得られた濾液を脱塩水(イオン交換水)10.0gで洗浄液が中性に成るまで、例えば、3回洗浄した。

- [0037] 洗浄後、この溶液を高速クロマトグラフィで分析したところ、高次フラーレンを主成分とするフラーレンが0.003g得られた。この得られたTMB溶液には、高次フラーレンが60重量%含まれ、フラーレン混合物中の高次フラーレンからの回収率は3重量%で

あった。更に、高次フラーレンのTMB溶液からTMBを除去して、固体の高次フラーレンを得ることもできる。

また、得られた第1の溶液を0℃に保ち、DBU0.40gを1分間かけて徐々に添加した。この溶液を1時間攪拌した後、沈降性の沈殿物、つまり、第2の錯体が生成した。この溶液を濾過し、第2の錯体と第2の溶液とを得た。

- [0038] 第2の錯体をTMB100gに懸濁させ、トリフルオロ酢酸0.50gを加え、40℃に加熱した。これを2時間攪拌し、C70と、DBU及びトリフルオロ酢酸の塩の沈殿物とを得て、この沈殿物を濾別した。得られた濾液を脱塩水10.0gで洗浄液が中性に成るまで、例えば、3回洗浄した。

洗浄後、この溶液を高速クロマトグラフィで分析したところ、C70を主成分とするフラーレンが0.009g得られた。この得られたTMB溶液には、C70が64重量%含まれ、フラーレン混合物中のC70からの回収率は4重量%であった。更に、C70のTMB溶液からTMBを除去して、固体のC70を得ることもできる。

また、第2の溶液を脱塩水10.0gで洗浄液が中性に成るまで、例えば、3回洗浄した。洗浄後、このTMB溶液を高速クロマトグラフィで分析したところ、C60を主成分とするフラーレンが0.27g得られた。この得られたTMB溶液には、C60が99重量%含まれ、フラーレン混合物中のC60からの回収率は74重量%であった。更に、C60のTMB溶液からTMBを除去して、固体のC60を得ることもできる。

- [0039] (実験例2:DBNを用いたフラーレン混合物からのC60の分離)

フラーレン混合物0.34gを、TMB19.7gに溶解し、この溶液を0℃に冷却した。ここで、フラーレン混合物0.34g中には、C60が0.22g、C70が0.08g、高次フラーレンが0.04g含まれている。更に、DBN0.28gを1分間かけて徐々に添加した。この溶液を5時間攪拌した後、沈降性の錯体が生成し、これを濾別した。濾液を脱塩水20.0gで洗浄液が中性に成るまで、例えば、3回洗浄した。洗浄後、このTMB溶液を高速クロマトグラフィで分析したところ、C60を主成分とするフラーレンが0.18g得られた。この得られたTMB溶液には、C60が96重量%含まれ、フラーレン混合物中のC60からの回収率は82重量%であった。更に、C60のTMB溶液からTMBを除去して、固体のC60を得ることもできる。

[0040] (実験例3:IDNを用いたフラーレン混合物からのC60の分離)

フラーレン混合物0.34gを、TMB19.7gに溶解し、この溶液を0℃に冷却した。更に、IDN0.30gを1分間かけて徐々に添加した。この溶液を3時間攪拌した後、沈降性の錯体が生成し、これを濾別した。濾液を脱塩水20.0gで洗浄液が中性に成るまで、例えば、3回洗浄した。洗浄後、このTMB溶液を高速クロマトグラフィで分析したところ、C60を主成分とするフラーレンが0.13g得られた。この得られたTMB溶液には、C60が69重量%含まれ、フラーレン混合物中のC60からの回収率は60重量%であった。更に、C60のTMB溶液からTMBを除去して、固体のC60を得ることもできる。

[0041] (実験例4:TMGを用いたフラーレン混合物からのC60の分離)

フラーレン混合物0.34gを、TMB19.7gに溶解し、この溶液を0℃に冷却した。更に、TMG0.26gを1分間かけて徐々に添加した。この溶液を5時間攪拌した後、沈降性の錯体が生成し、これを濾別した。濾液を脱塩水20.0gで洗浄液が中性に成るまで、例えば、3回洗浄した。洗浄後、このTMB溶液を高速クロマトグラフィで分析したところ、C60を主成分とするフラーレンが0.21g得られた。この得られたTMB溶液には、C60が69重量%含まれ、フラーレン混合物中のC60からの回収率は96重量%であった。更に、C60のTMB溶液からTMBを除去して、固体のC60を得ることもできる。

[0042] (実験例5:C70とDBUとの錯体)

C70の0.05gをTMB3.0gに溶解させ、このTMB溶液を0℃に冷却した。更に、DBU0.05gを1分間かけて徐々に添加した。このTMB溶液を5時間攪拌した後、錯体が生成した。TMB溶液を濾別した後、真空乾燥し、固体としてC70とDBUとの錯体0.03gを得た。元素分析によって、この固体の錯体は、C:86.3重量%、H:2.0重量%、N:2.8重量%であった。ここで、CとNの比から、C70に対するDBUの付加数は1.1であった。

[0043] (実験例6:C60とDBUとの錯体)

C60の0.05gをTMB3.0gに溶解させ、このTMB溶液を0℃に冷却した。更に、DBU0.05gを1分間かけて徐々に添加した。このTMB溶液を5時間攪拌した後、錯

体が生成した。TMB溶液を濾別した後、真空乾燥し、固体としてC60とDBUとの錯体0.02gを得た。元素分析によって、この固体の錯体は、C:84.1重量%、H:2.8重量%、N:4.4重量%であった。ここで、CとNの比から、C60に対するDBUの付加数は1.7であった。

- [0044] 本発明は、前記した実施例又は実験例に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲での変更は可能であり、例えば、前記した実施例や実験例の一部又は全部を組み合わせることで本発明のフラーレンの分離方法及びフラーレンを有する錯体を構成する場合も本発明の権利範囲に含まれる。

例えば、前記実施例のフラーレンの分離方法において、フラーレンとアミン化合物との錯体が溶媒に可溶である場合には、つまり、沈殿物とならない場合には、晶析等によって、錯体と錯体を形成しないフラーレンとを分離してもよい。

産業上の利用可能性

- [0045] 本発明に係るフラーレンの分離方法及びフラーレンを有する錯体においては、C60、C70及び炭素数70を超える高次フラーレンのいずれか2以上を有するフラーレン混合物中の特定のフラーレンと2個以上の窒素原子を有するアミン化合物との錯体を形成させ、錯体と錯体を形成しないフラーレンの溶解した溶液とを分離するので、フラーレン混合物から特定のフラーレンと錯体を形成しないフラーレンとを分離することができる。これにより、特定のフラーレンを簡便で、低コストで分離することができ、市場に、より廉価なフラーレンを提供できる。

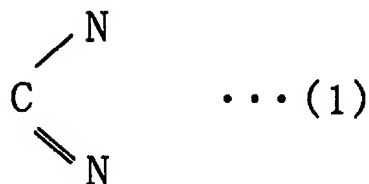
請求の範囲

- [1] C60、C70及び炭素数70を超える高次フラーレンのいずれか2以上を有するフラーレン混合物と2個以上の窒素原子を有するアミン化合物Aとを溶媒中で接触させて、前記フラーレン混合物中の特定のフラーレンと前記アミン化合物Aとの錯体を形成させ、該錯体と該錯体を形成しないフラーレンの溶解した溶液とを分離することを特徴とするフラーレンの分離方法。
- [2] 請求項1記載のフラーレンの分離方法において、前記錯体は前記溶媒に不溶であることを特徴とするフラーレンの分離方法。
- [3] 請求項1及び2のいずれか1項に記載のフラーレンの分離方法において、前記錯体を前記特定のフラーレンと前記アミン化合物Aに解離させて該特定のフラーレンを得ることを特徴とするフラーレンの分離方法。
- [4] 請求項3記載のフラーレンの分離方法において、前記錯体の解離は前記錯体に酸を接触させて行うことを特徴とするフラーレンの分離方法。
- [5] C60、C70及び炭素数70を超える高次フラーレンを有するフラーレン混合物に2個以上の窒素原子を有するアミン化合物Bを溶媒中で接触させて、前記高次フラーレンと前記アミン化合物Bとで形成される第1の錯体を生成させる第1工程と、前記第1の錯体と前記C60及び前記C70の溶解した第1の溶液とを分離する第2工程と、前記第1の溶液に2個以上の窒素原子を有するアミン化合物Cを接触させて、前記C70と該アミン化合物Cとで形成される第2の錯体を得る第3工程と、前記第2の錯体と前記C60の溶解した第2の溶液とを分離する第4工程とを有することを特徴とするフラーレンの分離方法。
- [6] 請求項5記載のフラーレンの分離方法において、前記第1及び第2の錯体は前記溶媒に不溶であることを特徴とするフラーレンの分離方法。
- [7] 請求項5及び6のいずれか1項に記載のフラーレンの分離方法において、前記第1の錯体を前記高次フラーレンと前記アミン化合物Bに解離させて該高次フラーレンを得ることを特徴とするフラーレンの分離方法。
- [8] 請求項7記載のフラーレンの分離方法において、前記第1の錯体の解離は該第1の

錯体に酸を接触させて行うことを特徴とするフラーレンの分離方法。

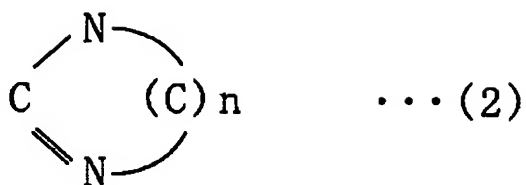
- [9] 請求項5〜8のいずれか1項に記載のフラーレンの分離方法において、前記第2の錯体を前記C70と前記アミン化合物Cに解離させて該C70を得ることを特徴とするフラーレンの分離方法。
- [10] 請求項9記載のフラーレンの分離方法において、前記第2の錯体の解離は該第2の錯体に酸を接触させて行うことを特徴とするフラーレンの分離方法。
- [11] 請求項1〜4のいずれか1項に記載のフラーレンの分離方法において、前記アミン化合物Aは、1つの原子を介して、前記2つの窒素原子が結合した部分構造を有していることを特徴とするフラーレンの分離方法。
- [12] 請求項5〜10のいずれか1項に記載のフラーレンの分離方法において、前記アミン化合物B及びCはそれぞれ、1つの原子を介して、前記2つの窒素原子が結合した部分構造を有していることを特徴とするフラーレンの分離方法。
- [13] 請求項11及び12のいずれか1項に記載のフラーレンの分離方法において、前記2つの窒素原子が結合した部分構造を有しているアミン化合物は、(1)式で表されるアミジン構造を有することを特徴とするフラーレンの分離方法。

[化1]



- [14] 請求項13記載のフラーレンの分離方法において、前記アミジン構造を有するアミン化合物は、(2)式で表される環状アミジン構造を有することを特徴とするフラーレンの分離方法。

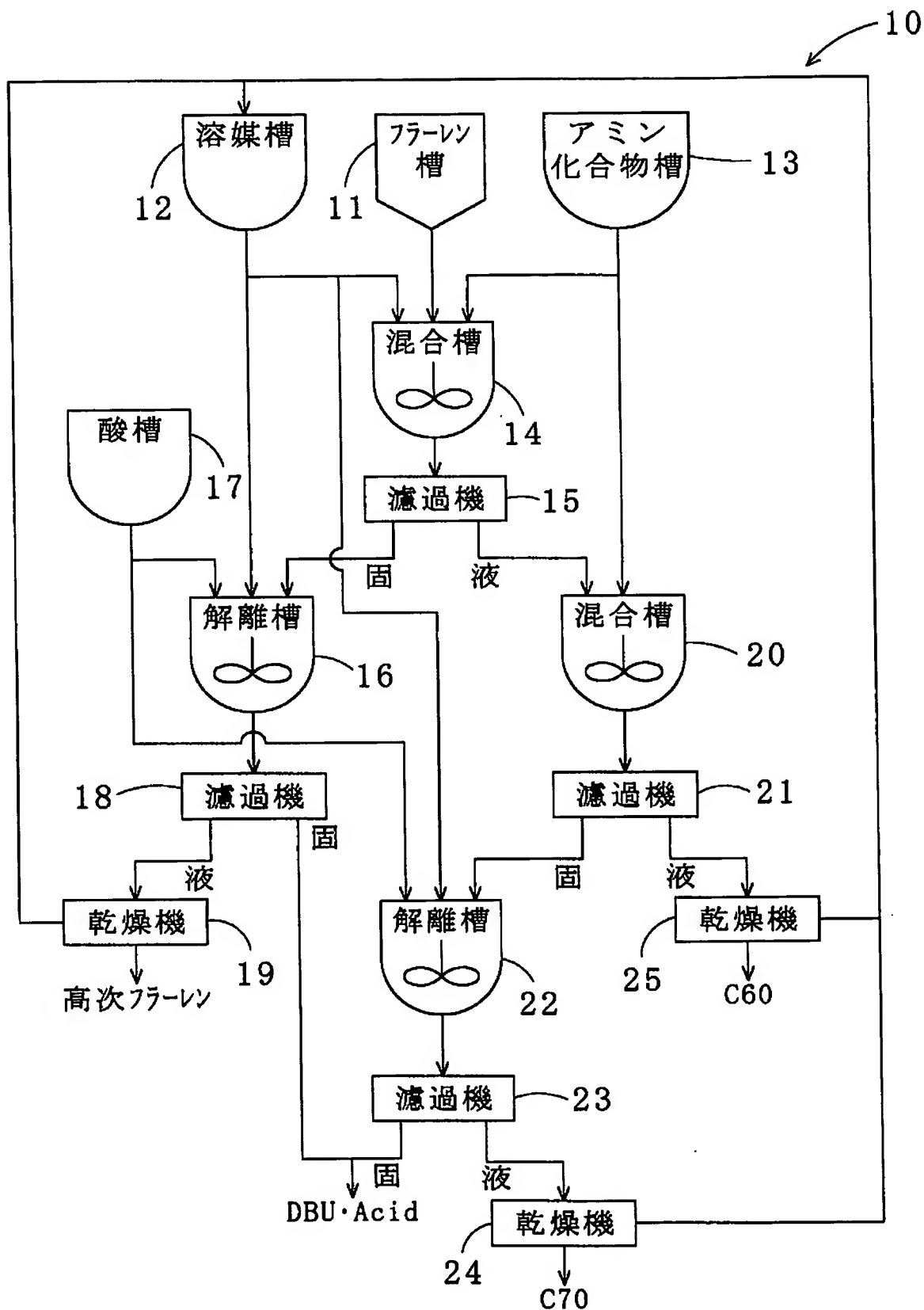
[化2]



(nは2以上の整数である)

- [15] 請求項14記載のフラレーンの分離方法において、前記環状アミジン構造を有するアミン化合物は、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン及び1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エンのいずれか1であることを特徴とするフラレーンの分離方法。
- [16] フラレーンとアミジン構造を有するアミン化合物とを含むことを特徴とする錯体。
- [17] 請求項16記載の錯体において、前記フラレーンが炭素数70以上であることを特徴とする錯体。
- [18] 請求項16及び17のいずれか1項に記載の錯体において、前記アミン化合物は、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン及び1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エンのいずれか1であることを特徴とする錯体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02, C07D487/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/02, C07D487/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Andreas SKIEBE et al., [DBU]C ₆₀ Spin pairing in fullerene salt, Chemical Physics Letters 1994, Vol.220, pages 138 to 140	16,18 17
X Y	H. KLOS et al., Doping of C ₆₀ with tertiary amines: TDAE, DBU, DBN. A comparative study, Chemical Physics Letters 1994, Vol.224, pages 333 to 337	16,18 17
Y	K. TANAKA et al., Magnetic Properties of TDAE-C ₆₀ and TDAE-C ₇₀ . A comparative study, Physics Letters A, 1992, Vol.164, pages 221 to 226	17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 October, 2004 (26.10.04)Date of mailing of the international search report
09 November, 2004 (09.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011484

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	D.K. PALIT et al., Dynamics of charge transfer in the excited amine complexes of the fullerenes C ₆₀ and C ₇₀ . A picosecond laser flash photolysis study, Chemical Physics Letters 1992, Vol.198, No.1, 2, pages 113 to 117	16-18
A	D.V. KONAREV et al., Molecular complexes of fullerenes C ₆₀ and C ₇₀ with saturated Amines, Journal of Solid State Chemistry, 2002, Vol.168, pages 474 to 485	16-18
P,X	Koichi NAGATA et al., Isolation of a hundred-gram quantity of higher fullerene from a fullerene mixture, Dai 27 Kai Fulleren Nanotube Sogo Symposium Koen Yoshishu, 28 July to 30 July, 2004, page 105	1-18
A	JP 7-237911 A (Research Development Corp. of Japan et al.), 12 September, 1995 (12.09.95), Claims & AU 1010195 A & DE 69516317 D & EP 662449 A1 & ES 2144570 T	1-15
A	JP 2002-234717 A (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. et al.), 23 August, 2002 (23.08.02), Claims (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011484

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

An amine compound having an amidine structure is an amine compound having two or more nitrogen atoms. A complex comprising an amine compound having an amidine structure and a fullerene is disclosed in the following document 1. Consequently, a complex comprising an amine compound having two or more nitrogen atoms and a fullerene cannot be regarded as a technical feature which contributes to the prior art. Therefore, it is not considered that the subject matter of claims 1-15, which is a method of fullerene separation, and the subject matter of claims 16-18, which is a complex, have a common special technical feature.

(continued to extra sheet.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011484

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1: Andreas SKIEBE et al., [DBU]C₆₀ Spin pairing in fullerene salt, Chemical Physics Letters 1994, vol.220, pages 138 to 140

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B31/02, C07D487/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B31/02, C07D487/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	Andreas SKIEBE, et al, [DBU]C ₆₀ Spin pairing in fullerene salt, Chemical Physics Letters 1994, vol. 220, p. 138-140	16, 18 17
X Y	H. KLOS, et al, Doping of C ₆₀ with tertiary amines: TDAE, DBU, DBN. A comparative study, Chemical Physics Letters 1994, vol. 224, p. 333-337	16, 18 17
Y	K. TANAKA, et al, Magnetic Properties of TDAE-C ₆₀ and TDAE-C ₇₀ . A comparative study, Physics Letters A, 1992, vol. 164, p. 221-226	17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 10. 2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	D. K. PALIT, et al, Dynamics of charge transfer in the excited amine complexes of the fullerenes C ₆₀ and C ₇₀ . A picosecond laser flash photolysis study, Chemical Physics Letters 1992, vol. 198, no. 1, 2, p. 113-117	16-18
A	D. V. KONAREV, et al, Molecular complexes of fullerenes C ₆₀ and C ₇₀ with saturated Amines, Journal of Solid State Chemistry, 2002, vol. 168, p. 474-485	16-18
P·X	Koichi NAGATA, et al, Isolation of a hundred-gram quantity of higher fullerene from a fullerene mixture, 第27回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集, 2004. 7. 28-7. 30, p. 105	1-18
A	JP 7-237911 A (新技術事業団 外2名) 1995. 09. 12, 特許請求の範囲 & AU 1010195 A & DE 69516317 D & EP 662449 A1 & ES 2144570 T	1-15
A	JP 2002-234717 A (東京化成工業株式会社 外1名) 2002. 08. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

アミジン構造を有するアミン化合物は、2個以上の窒素原子を有するアミン化合物である。そして、アミジン構造を有するアミン化合物とフラーレンとを含む錯体は下記文献1に記載されているから、2個以上の窒素原子を有するアミン化合物とフラーレンとを含む錯体を先行技術に対して貢献する技術的特徴とすることはできない。よって、請求の範囲1-15に記載のフラーレンの分離方法に関する発明と、請求の範囲16-18に記載の錯体に関する発明とは、特別な技術的特徴を共有するものとはいえない。

文献1: Andreas SKIEBE, et al, [DBU]C₆₀ Spin pairing in fullerene salt, Chemical Physics Letters 1994, vol. 220, p. 138-140

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。